

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-294610

(43)Date of publication of application : 01.12.1988

(51)Int.Cl.

H01B 5/16
B29C 43/02
H01B 1/24
H01B 13/00
H01M 8/02
H05K 9/00
// B29B 15/10
B29K101:10
B29K105:06
B29K105:16
B29L 7:00

(21)Application number : 62-128441

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 27.05.1987

(72)Inventor : MURAKAMI SHIGERU

UEMURA TAKEO

INOUE HITOSHI

(54) CONDUCTIVE MOLDING PLATE AND ITS MANUFACTURE**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a conductive molding plate having conductivity in the plate thickness direction by making an electric ratio resistance to be below a specified value with a thermosetting resin and carbon powder made to be contained with communicated in the thickness direction of a porous sheet in the sheet of an organic or ceramic fiber.

CONSTITUTION: After a mixed liquid of a conductive filler and thermosetting resin is made to be contained in a chemical resistant porous sheet having an insulation tendency, the resin is hot set. The sheet used has gaps communicated necessary to have conductivity in the vertical direction on the surface of a molding plate. Such gaps are made to be a conductive path extending in the plate thickness direction of the molding body with a carbon filler together with a thermosetting resin filled, also to be a supporting part holding the resin by a surface tension when the resin is contained. When a quantity of a carbon powder is 50W75 weight % to that of the resin, an electric ratio resistance obtained in the plate thickness direction of the molding plate is below 10Ωcm and a bending strength is more than 800 kg f/cm², and a sufficient characteristics as a separator of a fuel cell and new secondary battery can be obtained. This enables the required conductive molding plate to be manufactured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-294610

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月1日

H 01 B 5/16
B 29 C 43/02
H 01 B 1/24
13/00
H 01 M 8/02
H 05 K 9/00

HCA

7227-5E
7639-4F
B-8222-5E
P-8222-5E
B-7623-5H
W-8624-5F

※審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 導電性成形板およびその製造方法

⑯ 特 願 昭62-128441

⑰ 出 願 昭62(1987)5月27日

⑱ 発 明 者 村 上 繁 長野県大町市大字大町6850 昭和電工株式会社大町研究所内

⑲ 発 明 者 植 村 武 夫 長野県大町市大字大町6850 昭和電工株式会社大町研究所内

⑳ 発 明 者 井 上 斉 長野県大町市大字大町6850 昭和電工株式会社大町研究所内

㉑ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門2丁目10番12号

㉒ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外5名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

導電性成形板およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 有機繊維またはセラミック繊維の多孔質シートに、熱硬化性樹脂および炭素粉末をシートの厚さ方向に連通して含有せしめることにより、シートの厚さ方向の電気比抵抗が $1.0 \Omega \text{cm}$ 以下であることを特徴とする導電性成形板。

2. 有機繊維またはセラミック繊維の多孔質シートに、炭素粉末および熱硬化性樹脂を主原料とする混合液を前記シートに含浸した後、前記シートを加圧しながら、加熱して熱硬化性樹脂を硬化することを特徴とする電気比抵抗が $1.0 \Omega \text{cm}$ 以下の導電性複合成形板の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、導電性樹脂複合体に関するものであり、さらに詳しく述べるならば、電気絶縁性のシート、熱硬化性樹脂および炭素粉末を一体結合し

た導電性樹脂複合体およびその製法に関するものである。

(従来の技術)

導電性を付与する炭素粉末と樹脂との混合物を成型した導電性樹脂複合体は、炭素の導電性および耐蝕性を利用して、電池材料、電磁波シールド材料、I. C. 製造用治具等に使われている(例えば特開昭58-222135号参照)。しかしこれらの導電性樹脂複合体は炭素粉末からなるフィラーと樹脂を混練成型したものであるから、殆どが金型成型やTダイ押し出し等により得られており、そのため、強度が低い、生産性が悪い、大型製品をつくりにくい等の欠点があった。強度不足の改良として短繊維による繊維強化を図ることも知られているが、十分な強度は得られていない。

一方、カーボンファイバーの織布や不織布に樹脂を含浸後加熱加圧成型する方法もあるが、この方法は強度の向上は可能でありまた金型成型が不要になるが、カーボン・ファイバーが高価なため

製品である成形体が非常に高価となり、実用上問題があった。

さらに、米国特許明細 第4207129号に記載されているように、ガラス、紙、繊維などからなる2枚のシート状支持体をロールから巻き戻しながら、その間に金属薄板製導電性ブスパーを介挿させて積層し、これらの積層体を炭素粉末および樹脂を含有したタンクを通過せしめ、これらを支持体に塗布し、その後200℃程度で硬化することを骨子とする導電性板の製法も知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

上記した導電性フィラーと樹脂を成形する方法では成形のために型を必要とする加圧成形(モールドイング)が行なわれる。ところが、燃料電池、新型二次電池のセパレーターなどの大サイズで、薄くかつ高強度の成形体を作製するためには加圧成型は通していない。一方、上記した米国特許の方法に依ると、加圧成型によらず薄い導電性板が作製できるが、紙、繊維等を単に炭素粉末の支持

体として利用する方法では、燃料電池、新型二次電池等のセパレーターとして必要な板厚方向の導電性を有する導電性樹脂複合体を得ることはできない。なお、現在行なわれている燃料電池用導電性板の改良努力の多くは樹脂等を焼成する技術分野の改良に向けられている(特開昭61-83611, 61-86411, 61-1917413号参照)。しかし、この方法で必要となる焼成は温度が高くかつ処理時間が長いという問題がある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等はこれらの問題点を解決するため鋭意研究努力した結果、耐薬品性のある絶縁性の多孔質シートに導電性フィラーと熱硬化性樹脂の混合液を含浸後、樹脂を加熱硬化することにより、金型も炭化焼成も不要とする方法で板厚方向に導電性を有する新規な導電性成形板およびその製造方法を見出した。

以下、本発明の構成を詳しく説明する。

本発明において使用されるシートは成形板の面

に垂直方向の導電性を具備するに必要な連通した間隙を有することが必要である。即ち導電性フィラーと熱硬化性樹脂の混合液を含浸する際に導電性フィラーが前記間隙に容易に浸透することが肝要である。この間隙は通常の織布のように小さ過ぎると導電性フィラーと樹脂の混合液の含浸時にフィラーが織布表面に遮断され、単に表面に支持され、この為、得られる成形板の面に垂直方向の導電性が低下する。一方、間隙が大き過ぎると含浸時にこの間隙全てを混合液で埋めることができず良好な成形板を得ることができない。本発明者等の実験結果によると、多孔質シートにおける隣合う繊維の間隙は、シートの板厚約5mmにおいて、水柱5mmの差圧下で5ℓ/㎡/分程度以上の通気性を有することが必要である。この通気性は繊維の間隙の程度を表わす指標となっている。これ以下の通気性では、成形板の面に垂直方向の良好な導電性が得られない。このような間隙は、熱硬化性樹脂とともに炭素フィラーを充填して成形体の板厚方向に伸びる導電路となり、また熱硬化性樹

脂の含浸時にこれを表面張力で保持する支持部ともなる。かかる作用が得られる間隙は成形体の全体に形成されていることが望ましいが、全面積の数%程度の部分において繊維が密に配列されていて熱硬化性樹脂の含浸を妨げて、他の大部分で上記作用が得られるようになっておればよい。

本発明のシートに使用する繊維は、有機繊維および/またはセラミック繊維である。これらの繊維は長繊維もしくは短繊維を使用できるが、短繊維の場合は上記した繊維間隙を得るために長さが5mm以上のものを使用することが好ましい。セラミック繊維としては、ガラス繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維、ロックウールなどを使用することができる。有機繊維としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド(商品名ナイロン)、ポリアクリルニトリルなどの合成繊維、セルロースなどの天然繊維、酢酸セルロースなどの半合成繊維を使用することができる。これらの繊維は用途により好ましい繊維を選択して使用される。例えば、曲げ強さが特に要求

される用途の使用する成形体にはポリアミドが使用される。また酸やアルカリに対する耐蝕性が特に要求される用途に使用される成形体にはガラス繊維、ポリエチ、ポリプロピレン等が使用される。

これらの繊維は、織布、不織布、抄紙されたシート、または間隙をパンチ等で貫通させた連続シートの形態で、樹脂含浸の前に、予め調整される。

本発明において、熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、キシレン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂などを使用することができる。

また、炭素粉末としては黒鉛、カーボンブラックなどの粉末を使用する。これらの粉末がシートの間隙に入り込むためにはある程度微細なものであることが好ましい。その粒度は100 μ m以下、より好ましくは30 μ m以下であると良好な導電性が安定して得られる。かかる粒度を有する炭素繊維切断片も通常の粉末と同等に使用することができる。

また、これらの炭素粉末の量が熱硬化性樹脂に対して少なすぎると所望の導電性が得られず、多

すぎると充填性が低下してやはり所望の導電性が得られない。かかる炭素粉末の量は熱硬化性樹脂の量に対して50～75重量%であると良好な導電性が安定して得られる。上記した好ましい各数値範囲を維持して成形して得られる成形板の板厚方向の電気比抵抗が10 Ω cm以下、また曲げ強さが800kgf/cm以上となり、燃料電池、新二次電池等のセパレーターとして十分な特性が得られる。

以下、本発明の製造方法の特徴とする点を説明する。

上記したように予め所定間隙を有するシートを調整するのは強度が高い基材が得られ、また所定間隙が安定して得られるからである。続いて、シートへの樹脂混合物の含浸を行なう。これは、溶剤を含有する樹脂混合物液にシートを浸漬する方法、樹脂混合物をシートに塗布する方法、ロールコート法などにより行なわれる。シートは、通常1～2mmの厚さを必要とする厚み精度の良い製品が得られるように複数枚を使用する。

最後に加圧加熱圧着を行なう。加熱はシートに

含浸された熱硬化性樹脂を硬化することにより、炭素粉末とともに樹脂を繊維に対して固定し、繊維の網目に強固に保持するものである。この加熱温度は通常の樹脂の硬化温度であり、一般に200℃以下である。これらの条件に従えば金型を使用せずまた炭化焼成も行わずに所望の成形板を製造することができる。成形板の樹脂と繊維の割合はシートの気孔によってほぼ定まるが繊維100重量部に対し、樹脂5～30重量部が適当である。

以下、実施例により本発明を詳しく説明する。

(実施例)

実施例1

200 μ mガラス繊維織布(日本板硝子製、マイクログラスクロスVEN300、透気量約10 μ l/cm²/分)を黒鉛微粉(昭和電工製UPG 30)とフェノール樹脂(昭和高分子製BXS-741)混合液(配合表参照)に浸漬し、引き上げた後ブリアレグ(130℃～10分乾燥)とした。

表 1

配合表

	フェノール樹脂	黒鉛微粉	アセトン
条件1	17.5%	32.5%	50%
条件2	15%	35%	50%
条件3	12.5%	37.5%	50%

このブリアレグを3枚積層し、加熱圧着(160℃～30分～30kgf/cm²)により積層体を得た。得られた積層板の物性値を表2に示した。

表 2

物 性

	曲 げ 強 さ	電気比抵抗 (面内) 注1	電気抵抗 (面に垂直) 注2
条件1	1410kgf/cm ²	0.25 Ω cm	0.19 Ω cm
条件2	1370kgf/cm ²	0.09 Ω cm	0.15 Ω cm
条件3	1220kgf/cm ²	0.04 Ω cm	0.11 Ω cm

注1) 四端子法により測定。注2) 2cm角の銅板の間にサンプルを挟み、1kgf/cm²荷重下で測定。

この積層板の3NHC溶液に1000時間浸漬し曲げ強さ、重量変化を調べた。結果を表3に示した。以上の実験により積層板は耐薬品性に優れ、且つ良好な導電性を具備していることが分かった。

表 3

3NHC溶液後の物性変化

	重量変化率	曲げ強さ
条件1	-0.1%	1380kgf/cm
条件2	-0.1%	1300kgf/cm
条件3	-0.2%	1330kgf/cm

実施例2

実施例1と同様にしてフェノール樹脂の代わりにエポキシ樹脂（油化シェル種エポコート828）を用いて試験を行なった。得られた成形板の物性を表4に示した。

表 4

物 性

	曲げ強さ	電気比抵抗 (面内)	電気比抵抗 (面に垂直)
条件1	1360kgf/cm	0.32Ωcm	0.20Ωcm
条件2	1280kgf/cm	0.16Ωcm	0.17Ωcm
条件3	1210kgf/cm	0.07Ωcm	0.14Ωcm

又該成形板を2.0% KOH溶液に1000時間浸漬した後の重量変化と曲げ強さの変化を調べた。結果を表5に示した。

表 5

2.0% KOH溶液浸漬後の物性変化

	重量変化率	曲げ強さ
条件1	+0.1%	1430kgf/cm
条件2	+0.2%	1160kgf/cm
条件3	+0.1%	1270kgf/cm

本実験で得られた成形板は耐薬品性、高導電性

性を具備していることが分かった。

実施例3

200 μ mカーボンファイバー不織布（東レ種、トレカマット）を用い実施例2と同様にして、エポキシ樹脂によるプリプレグを作製した。このプリプレグを中間層とし、両面に実施例2で作製したプリプレグを挟み、合計3枚のプリプレグを実施例1と同様に積層圧着し成形板を得た。得られた成形板は実施例2で試験した成形板とほぼ同じ特性を示した（表6参照）。

一方同様にしてカーボンファイバー不織布単味でエポキシ樹脂成形板を得た。物性を表7に示した。本実験結果より、本発明で得られる成形板はカーボンファイバー単味の成形板とほぼ同じ特性を示しており、従来のカーボンファイバーのみを使用したものに比べ、大巾なコストダウンが可能であることが分った。

表 6

物 性

条件	曲げ強さ	電気比抵抗 (面内)	電気比抵抗 (面に垂直)
1	1440kgf/cm	0.29Ωcm	0.22Ωcm
2	1200kgf/cm	0.18Ωcm	0.19Ωcm
3	1190kgf/cm	0.08Ωcm	0.16Ωcm

表 7

物 性

条件	曲げ強さ	電気比抵抗 (面内)	電気比抵抗 (面に垂直)
1	1390kgf/cm	0.28Ωcm	0.23Ωcm
2	1230kgf/cm	0.19Ωcm	0.17Ωcm
3	1080kgf/cm	0.08Ωcm	0.15Ωcm

実施例4

市販ポリエチフィルムに1 ϕ mの穴を ϕ 当たり約20ヶ穴を開け50 \times 100mmの穴開きフィルムを作成した。このフィルムを実施例1と同様にして

加熱圧着し積層板を得た。得られた積層板の物性値を表8に示した。

表 8
物 性

	曲 げ 強 さ	電気比抵抗 (面内)	電気抵抗 (面に垂直)
条件 1	980 kgf/cm	0.21 Ω cm	0.21 Ω cm
条件 2	1020 kgf/cm	0.08 Ω cm	0.16 Ω cm
条件 3	870 kgf/cm	0.03 Ω cm	0.13 Ω cm

又同様にして耐薬品性を調べる為HCl溶液に1000時間浸漬し、曲げ強さを調べた。結果を表9に示した。

表 9
3HCl 浸漬後の物性変化

	重量変化率	曲 げ 強 さ
条件 1	-0.1 %	1060 kgf/cm
条件 2	-0.1 %	790 kgf/cm
条件 3	-0.1 %	930 kgf/cm

を表11に示す。

表 11
3HCl 浸漬後の物性変化

	重量変化率	曲 げ 強 さ
条件 1	-0.2 %	790 kgf/cm
条件 2	-0.2 %	770 kgf/cm
条件 3	-0.2 %	490 kgf/cm

この結果より、本実験で得られた成形板は実施例1と比較し、曲げ強さが低いことが分かった。
比較例2

市販綿布を用い実施例1と同様にして、成形板を得た。得られた成形板の面に垂直方向の電気抵抗は2100 Ω cmと非常に大きな抵抗値となった。

(発明の効果)

本発明により得られる成形板は耐薬品性、機械的強度に優れ、且つ安価に生産可能である。これらの特徴を活用しレドックスフロー電池、C r -

これらの物性変化から、本実験で得られた成形板は耐薬品性、高導電性を具備していることが分かった。

比較例1

実施例1と同じく、黒鉛微粉とフェノール樹脂を配合し、加圧ニーダーで1時間～1 kgf/cm加圧下で混和した。

このペーストを金型で加圧・加熱成形し(160℃で20分)、平板を得た。この平板の物性を表10に示した。

表 10
物 性

	曲 げ 強 さ	電気比抵抗 (面内) 注 1	電気抵抗 (面に垂直) 注 2
条件 1	790 kgf/cm	0.21 Ω cm	0.18 Ω cm
条件 2	720 kgf/cm	0.08 Ω cm	0.14 Ω cm
条件 3	510 kgf/cm	0.04 Ω cm	0.12 Ω cm

又実施例1と同様にして耐薬品性を調べた結果

B r 電池等への応用が期待できる。又フィラーにカーボンの他にフェライト等の強磁性体を加えれば電磁波シールド材としての用途も期待できる。

特許出願人

昭和電工株式会社

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗

弁理士 西 錦 和 之

弁理士 石 田 敬

弁理士 村 井 卓 雄

弁理士 山 口 昭 之

弁理士 西 山 雅 也

第 1 頁の続き

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

// B 29 B 15/10
B 29 K 101:10
105:06
105:16
B 29 L 7:00

6804-4F